

⑤

Int. Cl. 2:

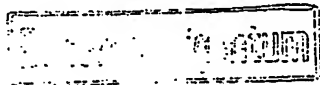
C 08 G 18/32

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 26 37 115 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 37 115

⑫

Aktenzeichen:

P 26 37 115.3

⑬

Anmeldetag:

18. 8. 78

⑭

Offenlegungstag:

23. 2. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanhamstoffen

⑦

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑧

Erfinder:

König, Eberhard, Dr., 5090 Leverkusen; Pedain, Josef, Dr., 5000 Köln;
Weber, Karl Arnold, Dr., 5090 Leverkusen; Hajek, Manfred, Dr.,
5000 Köln

DE 26 37 115 A 1

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffen aus einem NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren und einem Aminogruppen enthaltenden Härtergemisch, in Gegenwart von Wasser sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtergemisch aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln



besteht, in welchen

R für einen divalenten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit 2 bis 18 C-Atomen steht, der auch noch die Gruppierung -O- oder $-\underset{\text{X}}{\text{N}}-$ (X=H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉) enthalten kann, und

R₁ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest bedeutet, wie er durch Entfernung des Sauerstoffs aus einem Keton oder Aldehyd mit 2 bis 8 C-Atomen entsteht,

wobei die Molverhältnisse

$$\frac{\text{A}}{\text{B} + \text{C}} = 1:20 \text{ bis } 1:3$$

$$\frac{\text{B}}{\text{C}} = 1:2 \text{ bis } 2:1 \text{ sowie}$$

$$\frac{\text{A}+\text{B}+\text{C}}{\text{H}_2\text{O}} = 1:1,4 \text{ bis } 1:20,$$

einzuhalten sind.

Le A 17 348

- 33 -

809808/0211

ORIGINAL INSPECTED

17 AUG. 1976

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-
harnstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein lösungsmittelarmes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffen, welche zum Lackieren, Beschichten und Kaschieren von Flächengebilden sowie zur Herstellung von Folien verwendet werden können.

Polyurethanharnstoffe werden im allgemeinen durch Umsetzung eines NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymerisats mit Polyaminen hergestellt. Polyurethanharnstoffe sind von erheblicher technischer Bedeutung und haben eine breite Anwendung, z.B. für Beschichtungen, Folien, Überzüge und Imprägnierungen sowie auf dem Elastomergebiet, gefunden.

Um die exotherme Reaktion von Polyaminen mit Polyisocyanaten zu beherrschen bzw. zu steuern, werden nach dem Stand der Technik verschiedene Methoden angewandt. So setzt man z.B.

Le A 17 348

809808/0211

häufig Polyamine ein, die auf Grund ihrer chemischen Natur gegenüber Polyisocyanaten weniger reaktiv sind. Es sind dies vor allem aromatische Polyamine, deren Reaktivität durch elektronenanziehende Substituenten am aromatischen Kern verringert ist. Derartige aromatische Polyamine können mit NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymerisaten in geeigneten Maschinen homogen vermischt werden. Die Mischungen bleiben ausreichend lange flüssig, daß sie vergossen, verspritzt oder gerakelt werden können.

Aromatische Polyamine weisen jedoch verschiedene Nachteile auf. Sie sind teilweise physiologisch bedenklich, sie vergilben an Luft und Licht und sind deshalb nicht geeignet zur Herstellung von lichtbeständigen Beschichtungen und Lacken.

Aliphatische und cycloaliphatische Diamine, die solche Schwierigkeiten nicht bereiten, konnten bisher nicht in befriedigender Weise zu Polyurethanharnstoffen umgesetzt werden. Nach dem Stand der Technik ist die Herstellung von Polyurethanharnstoffen mit aliphatischen Polyaminen nur in verdünnter Phase, z.B. in einem großen Überschuß an Lösemittel möglich. Erst in einem zweiten Schritt kann der Polyurethanharnstoff beispielsweise zu einer Beschichtung verarbeitet werden, wobei das Lösungsmittel unter Energieaufwand verdampft und aus ökologischen und ökonomischen Gründen rückgewonnen werden muß.

Ein Reaktivbeschichtungsverfahren wie mit aromatischen Polyaminen und Polyisocyanaten, bei dem sich nach dem Vermischen der Komponenten auf dem Substrat der Polyharnstoff bildet, ist mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyaminen nach

dem Stand der Technik wegen der hohen Reaktivität dieser Amine nicht möglich. Es ist deshalb schon versucht worden, die Reaktivität aliphatischer und cycloaliphatischer Diamine durch eine Blockierung der Aminogruppen herabzusetzen. An Stelle der freien Diamine werden so z.B. ihre Umsetzungsprodukte mit Aldehyden und Ketonen eingesetzt, d.h. die Reaktion wird mit Bisaldiminen bzw. Bisketimininen ausgeführt. Lacke auf dieser Basis werden beispielsweise in DOS 2 325 824 beschrieben. Nach der Lehre dieser Offenlegungsschrift werden die als Härtungsmittel eingesetzten Bisaldimine durch destillative Entfernung des bei der Umsetzung eines Polyamins mit einem Aldehyd gebildeten Reaktionswassers erzeugt.

Eine andere Methode für die Darstellung der als Härterkomponente eingesetzten Ketiminverbindungen, wie sie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 694 356 und 2 037 458 beschrieben wird, besteht darin, das Reaktionswasser mittels eines nicht reaktionsfähigen Trocknungsmittels, z.B. eines Molekularsiebs, zu entfernen.

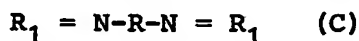
Aus derartigen blockierten Diaminen lassen sich Beschichtungen und Lacke mit guten Eigenschaften herstellen. Das Verfahren ist allerdings aus folgenden Gründen technisch noch nicht ganz zufriedenstellend:

Zur Bildung des polymeren Polyurethanharnstoffs müssen zunächst aus den Bisaldiminen und den Bisketimininen wieder Diamine entstehen. Dazu ist Wasser notwendig, das aus der Umgebung des Films aufgenommen wird, z.B. aus der Luftfeuchtigkeit. Die Eigenschaften solcher Lacke und Beschichtungen sind also in hohem Maße vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig. Da dieser naturgemäß sehr variabel sein kann,

treten häufig Reproduzierungsschwierigkeiten auf. Außerdem tritt die Feuchtigkeit von oben in den Film ein, so daß nur die oberste Schicht ausreichend schnell ausgehärtet wird, während die unteren Schichten unter Umständen erst nach Tagen aushärten, was bei etwas dickeren Filmen dazu führt, daß der Polyurethanharnstoff in sich inhomogen ist und die Materialien erst nach längerer Zeit ihre endgültige Festigkeit erhalten. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, Polyurethanharnstoff-Beschichtungen in einem Reaktivprozeß aus derartigen Bisketimin-Härtern und NCO-Vorpolymerisaten auf modernen Beschichtungsmaschinen zu erzeugen. Nach dem Vermischen und Aufsprühen der beiden reagierenden Komponenten auf das Substrat durchläuft die Beschichtung einen Trockenkanal, an dessen Ende sie durchgehärtet und stapelbar sein muß. Während der kurzen Verweilzeit von etwa höchstens 6 Minuten in der Maschine härten die Beschichtungen jedoch unter den üblichen Verfahrensbedingungen nicht aus.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Schwierigkeiten vermeiden und nach einem lösungsmittelarmen Verfahren Polyurethanharnstoffe herstellen kann, die in kurzer Zeit ausgehärtet sind, wenn man NCO-Vorpolymerisate in einer lösungsmittelarmen Phase mit Wasser und mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diaminen vermischt, deren NH_2 -Gruppen teilweise blockiert sind. Durch diese Maßnahme erhält man überraschenderweise die Möglichkeit, abhängig von der jeweils zur Anwendung kommenden Wassermenge die Aushärtungsgeschwindigkeit der Beschichtungsfilme und Lacke in praktisch beliebiger Weise zu steuern und den jeweiligen Bedingungen anzupassen. Dabei ist vor allem völlig unerwartet, daß trotz Wasserüberschuß im wesentlichen keine Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat eintritt und nicht Beschichtungen entstehen, die durch CO_2 -Entwicklung blasig oder geschäumt sind.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein - gegebenenfalls mehrstufiges - Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-harnstoffen aus einem NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren und einem Aminogruppen enthaltenden Härtergemisch, in Gegenwart von Wasser sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Härtergemisch aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln



besteht, in welchen

R für einen divalenten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit 2 bis 18 C-Atomen steht, der auch noch die Gruppierungen -O- oder -N-

$$\begin{array}{c} | \\ \text{X} \end{array}$$

(X=H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉) enthalten kann und

R₁ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest bedeutet, wie er durch Entfernung des Sauerstoffs aus einem Keton oder Aldehyd mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen entsteht,

wobei die Molverhältnisse

$$\frac{\text{A}}{\text{B} + \text{C}} = 1:20 \text{ bis } 1:3, \text{ vorzugsweise } 1:10 \text{ bis } 1:5,$$

$\frac{B}{C} = 1:2 \text{ bis } 2:1$, vorzugsweise $1:1,5 \text{ bis } 1,5:1$, sowie

$\frac{A + B + C}{H_2O} = 1:1,4 \text{ bis } 1:20$, vorzugsweise $1:1,4 \text{ bis } 1:10$,

einzuhalten sind.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das Härtergemisch mit dem NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren in mehreren (vorzugsweise 2) Stufen umzusetzen. Man bringt dabei das Härtergemisch (in Gegenwart von Wasser sowie gegebenenfalls organischen Lösungsmitteln) zunächst nur mit einem Teil des Isocyanatpräpolymeren zur Reaktion; in einer zweiten Stufe findet dann die endgültige Umsetzung mit dem Rest des NCO-Vorpolymeren statt. Vorzugsweise setzt man bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in der ersten Stufe mit dem Härtergemisch soviel des NCO-Vorpolymeren um, daß in der zweiten Stufe etwa gleiche Volumenmengen der beiden Reaktionspartner (NCO-Präpolymeres bzw. aminofunktionelles Präpolymeres) vorliegen. Auf diese Weise erleichtert man einerseits die Vermischung der beiden Komponenten und kann andererseits die physikalischen Eigenschaften des Härtergemisches (beispielsweise in Richtung auf eine höhere Viskosität oder einen höheren Feststoffgehalt) variieren, ohne daß dessen chemische Eigenschaften, z.B. die Härtungsgeschwindigkeit gegenüber den NCO-Vorpolymerisaten, wesentlich verändert werden. Für den Aufbau der erfindungsgemäß einzusetzenden NCO-Vorpolymerisate kommen Polyisocyanate in Frage, die eine durchschnittliche NCO-Funktionalität von mindestens 1,8 haben. Es sind dies aliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate,

wie sie z.B. von W.Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -4,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende

Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum Beispiel in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385^{und} polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäß 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, Perhydro-4,4'-diphenylmethan-diisocyanat sowie die isomeren Toluylendiisocyanate.

Als Reaktionspartner für die genannten Polyisocyanate zur Herstellung der NCO-Vorpolymeren kommen Polyhydroxylverbindungen in Frage, die 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisen und ein Molekulargewicht von 800 bis 10 000 vorzugsweise 1000 bis 6000 haben, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol(1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Poly-

merisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styrolöxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisation modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/

oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können jedoch auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) direkt in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den Deutschen Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den Deutschen Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 862 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patent 3 869 413 bzw. Deutscher Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

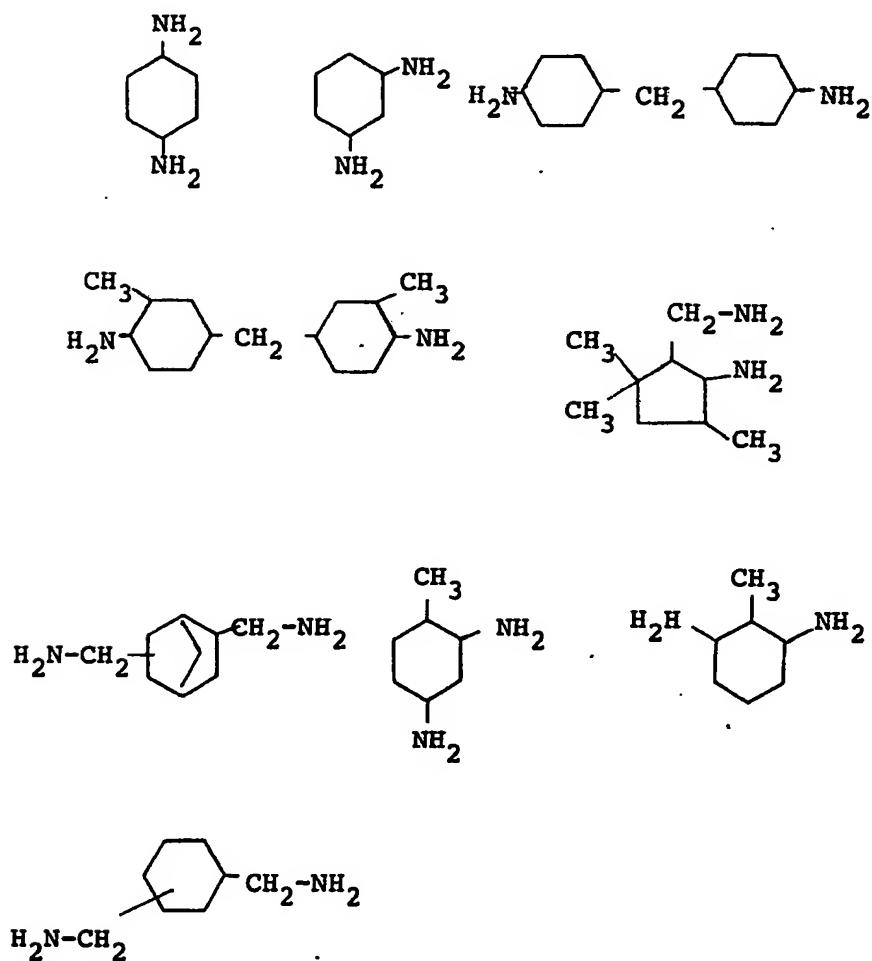
Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxyverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Bei der Herstellung der NCO-Vorpolymerisate können gegebenenfalls auch niedermolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 300 mitverwendet werden, wie sie als Kettenverlängerungsmittel an sich bekannt sind. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Äthandiol, Butandiol-1,4 und Trimethylolpropan. In Frage kommen außerdem beispielsweise noch Propandiol-1,3 und -1,2, Butandiol-1,3 -1,4 und -2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Bishydroxyäthylhydrochinon, Glycerin und N-Methylhydroxyläthylamin.

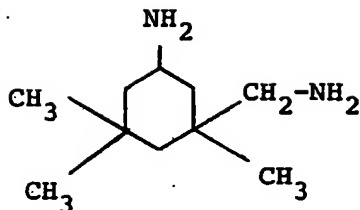
Die Herstellung der NCO-Vorpolymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, indem man höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerer mit überschüssigem Polyisocyanat in geeigneter Weise zur Reaktion bringt. Man wählt dabei ein NCO/OH-Verhältnis von 1,2 bis 6,0, vorzugsweise von 1,6 bis 3,0.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Härtergemische basieren auf Polyaminen, die mindestens 2 aliphatisch gebundene NH_2 -Gruppen enthalten. Solche Amine sind beispielsweise Äthylen-diamin, Trimethyldiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethylen-diamin, Propyldiamin, das Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, Bis-(2-amino-äthyl)-amin und Methyl-bis-(3-amino-propyl)-amin.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind cycloaliphatische Diamine.
Beispielsweise seien hier die folgenden Verbindungen genannt:



besonders bevorzugt ist



Im erfindungsgemäßen Verfahren werden nicht die reinen Amine sondern Gemische dieser Amine mit den entsprechenden Aldiminen bzw. Ketiminen und Wasser eingesetzt. Die Herstellung dieser Gemische erfolgt z.B. auf folgendem Wege: In an sich bekannter Weise werden aus Diaminen und überschüssigem Keton bzw. Aldehyd durch Erhitzen das Bisketimin bzw. das Bisaldimin hergestellt, die als reine Substanzen isoliert werden können. Zu diesem Bisketimin und Bisaldimin gibt man nur Wasser und gegebenenfalls freies Diamin hinzu, wobei die benötigte Wassermenge erfindungsgemäß größer ist als die Menge die für die vollständige hydrolytische Spaltung der vorhandenen Ketimin- bzw. Aldimin-Gruppen gebraucht wird. Durch Erhitzen kann man dann den gewünschten Hydrolysegrad einstellen. Die Wassermenge kann innerhalb der beanspruchten Grenzen so variiert werden, daß die Reaktivität des Härtergemisches bei den gegebenen Aushärtungsbedingungen der Reaktivität des NCO-Vorpolymerisats voll angepaßt werden kann. Im Härtergemisch sollen zum Zeitpunkt der Aushärtung in dem erfindungsgemäß beanspruchten Verhältnis das freie Diamin, das mit einem Molekül Keton oder Aldehyd blockierte Diamin und das an beiden Aminogruppen blockierte Diamin vorliegen. Überraschend ist besonders, daß trotz Wasserüberschuß der größte Teil der Aminogruppen bei Raumtemperatur blockiert bleibt und nur

eine verhältnismäßig kleine Menge als freies Diamin vorliegt. Die Zusammensetzung des Härtergemisches läßt sich durch verschiedene Analysenmethoden (z.B. durch Gaschromatographie) einfach ermitteln.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Härtergemisch läßt sich aber auch herstellen, ohne daß das Bisketimin bzw. das Bisaldimin isoliert wird. Man erhitzt beispielsweise das Diamin mit dem Keton und/oder dem Aldehyd bis zum Sieden und kocht am Rückfluß, ohne das dabei freiwerdende Wasser abzutrennen. Man erhält dadurch ein Gemisch von Diamin, teilblockiertem Diamin und Bisketimin bzw. Bisaldimin, das wegen des zu geringen Wassergehaltes allerdings nicht für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist. Erst nach Zugabe von weiterem Wasser erhält man ein geeignetes Härtergemisch, bei welchem das Mengenverhältnis der Komponenten innerhalb der beanspruchten Grenzen liegt.

Erfindungsgemäß einzusetzende Aldehyde bzw. Ketone sind solche mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen. Beispielhaft genannt seien Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet vorteilhaft lösungsmittelarm. Vorzugsweise ist der Anteil des Lösungsmittels im Reaktionsgemisch kleiner als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 40 Gew.-%. Lösungsmittel werden vor allem im Härtergemisch oft deshalb mitverwendet, um die Dosierung zu vereinfachen. Als Lösungsmittel sowohl für das

NCO-Vorpolymerisat als auch für das Härtergemisch kommen z.B. in Frage: gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Chlorbenzol; Ester wie Äthylglykolacetat und Äthylacetat; Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon. Auch andere übliche Lösungsmittel wie Dimethylformamid können verwendet werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch nichttoxische, wenig polare Lösungsmittel. Als Lösungsmittel für das Härtergemisch kommen auch Alkohole wie z.B. Isopropanol, Isobutanol, Äthanol oder Äthylenglykolmonomethyläther in Betracht. Die Reaktion der Isocyanatgruppen enthaltenden Vorpolymeren mit dem Härtergemisch findet im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, unter Einhaltung eines NCO/OH-Verhältnisses von 0,9-1,2, vorzugsweise 0,95 - 1,1, besonders bevorzugt 1,0 - 1,05, statt. Die Reaktionstemperatur kann jedoch bis etwa 200°C, vorzugsweise bis ca. 150°C, gesteigert werden, wenn geschäumte Beschichtungen hergestellt werden sollen. Als Treibmittel verwendet man in diesem Fall vorzugsweise Substanzen, die beim Erhitzen Gase abspalten, z.B. Azodicarbonamid (speziell in Gegenwart von Schwermetallsalzen, sogenannten "Kickern"), Diphenylsulfon-3,3-sulfohydrazid, 5-Morpholyl-thiotriazol oder Azoisobuttersäuredinitril.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere für Reaktivbeschichtungen bzw. -lackierungen angewandt. Sein Vorteil gegenüber dem Stand der Technik besteht vor allem darin, daß innerhalb kurzer Zeit, die in gewissen Grenzen variiert werden kann, voll ausgehärtete Beschichtungen und Lacke entstehen, deren Eigenschaften sich beim Lagern nicht

mehr verändern. Ein wesentlicher Vorteil ist zusätzlich, daß zur Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Aushärtungsreaktion keine Katalysatoren benötigt werden, die die Eigenschaften der Beschichtung ungünstig beeinflussen könnten. Die Steuerung der Reaktivität erfolgt erfindungsgemäß einfach über die zugesetzte Wassermenge.

An sich bekannte Hilfsmittel und Zusatzmittel, wie Verlaufmittel, Verdickungsmittel und Pigmente können erfindungsgemäß gegebenenfalls mitverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von Beschichtungen auf Textil, Leder, geschäumten und kompakten Kunststoffen sowie zur Lackierung von Papier, Holz und Metall Verwendung finden, wobei sowohl im Direktverfahren als auch nach dem Umkehrverfahren (über Trennfolien, Trennpapiere oder Matrizen als Zwischenträger) gearbeitet werden kann.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren erläutert. Wenn nicht anders vermerkt, sind Zahlenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

a) Darstellung der NCO-Vorpolymerisate

Vorpolymerisat A

Im Reaktor werden 444 g 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren nacheinander 9 g Butandiol-(1,4), 9 g Trimethylolpropan und 1600 g eines Hydroxyl-Polyesters aus Adipinsäure, Äthylenglykol, Diäthylenglykol und Butandiol-(1,4) mit einer Hydroxylzahl von 56 und einem Molekulargewicht von 2000 zugegeben. Man erwärmt und hält die Reaktionsmischung etwa 1 Stunde (bis zur NCO-Konstanz) bei 110°C. Nach dem Abkühlen auf 65°C wird die Reaktionsmischung mit 412 g Methyläthylketon und 206 g Toluol, entsprechend einer 77 %igen Lösung, verdünnt.

Die Vorpolymerisat-Lösung hat bei 20°C eine Viskosität von 1000 cP und einen NCO-Gehalt von 2,95 %. Daraus errechnet sich ein NCO-Äquivalentgewicht von 1425 g.

Vorpolymerisat B

Im Reaktor werden 348 g 2,4-Diisocyanatotoluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 1700 g eines Hydroxyl-Polyesters aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-(1,6) mit einer Hydroxylzahl von 66 und einem Molekulargewicht von 1700 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird erwärmt und 1 Stunde bei 60°C umgesetzt. Danach steigert man die Temperatur auf 80°C und läßt bis zur NCO-Konstanz nachreagieren. Anschließend wird durch Zugabe von 520 g Toluol, entsprechend einer 80 %igen Lösung, verdünnt.

Die Vorpolymerisat-Lösung hat bei 25°C eine Viskosität von 2500 cP und einen NCO-Gehalt von 3,26 %. Das berechnete NCO-Äquivalent beträgt 1290 g.

Vorpolymerisat C

Anstelle des bei Vorpolymerisat A eingesetzten Adipinsäurepolyesters ist Vorpolymerisat C ein Polycarbonat auf Basis von Hexandiol-(1,6) und Butandiol-(1,4) mit einer Hydroxylzahl von 56 und einem Molekulargewicht von 2000 zugrunde gelegt. Die übrige Rezeptur sowie die Arbeitsweise entsprechen der bei Vorpolymerisat A beschriebenen.

Die 77 %ige Vorpolymerisat-Lösung in Methyläthylketon hat bei 25°C eine Viskosität von 1500 cP und einen NCO-Gehalt von 2,9 %. Das daraus errechnete NCO-Äquivalent liegt bei 1450 g.

Vorpolymerisat D

Im Reaktor werden 444 g Isophorondiisocyanat mit 2000 g eines Hydroxylpolyäthers auf Basis von Propandiol-(1,2) und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 56 und einem Molekulargewicht von 2000 bei Raumtemperatur vermischt und bis zur NCO-Konstanz bei 110-120°C umgesetzt. Das abgekühlte Vorpolymerisat hat bei 20°C eine Viskosität von 7000 cP und einen NCO-Gehalt von 3,4 %. Daraus errechnet sich ein NCO-Äquivalent von 1230 g.

b) Darstellung der Härtergemische

Die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrundeliegenden Härtergemische werden im folgenden kurz als erfindungsgemäße Härter bezeichnet.

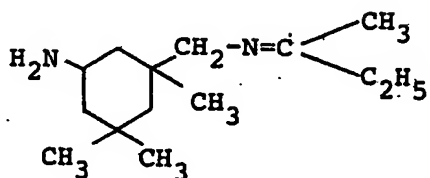
Härter 1

Eine Mischung aus 170 g 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin (IPDA), 13 g Wasser und 417 g Methyläthylketon wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen ist die Mischung als Härter gebrauchsfertig.

Von den 170 g (1 Mol) eingesetztem IPDA liegen in der Mischung vor:

A) 12,9 Mol % als freies IPDA

B) 41,6 Mol % als



C) 45,5 Mol % als Bis-Methyläthylketon-Ketimin von IPDA

(Die Zusammensetzung wurde aus der gaschromatographischen Analyse der Mischung errechnet).

Außerdem sind in der Mischung noch insgesamt 37,88 g Wasser enthalten. (Die theoretisch benötigte Menge Wasser für die hydrolytische Aufspaltung der Ketimino-Gruppen zu Aminogruppen beträgt 24,88 g).

Die Molverhältnisse der einzelnen Härterkomponenten haben die folgenden Werte:

$$\frac{A}{B + C} = \frac{12,9}{41,6 + 45,5} = \frac{1}{6,75}$$

$$\frac{B}{C} = \frac{41,6}{45,5} = \frac{1}{1,1}$$

$$\frac{A + B + C}{H_2O} = \frac{1,0}{2,1}$$

Das NH_2 -Äquivalent der Härtermischung beträgt 300 g.

Härter 2 (Vergleich)

Es wird eine Härtermischung aus 170 g IPDA und 430 g Methyläthylketon ohne zusätzliches Wasser analog zu Härter 1 hergestellt. Aus der gaschromatographischen Analyse dieser Härtermischung geht hervor, daß sich die molaren Anteile der einzelnen Härterkomponenten (vgl. Härter 1) zu dem molaren Anteil des vorhandenen Wasser verhalten wie:

$$\frac{A + B + C}{H_2O} = \frac{1,0}{1,385}$$

Das NH_2 -Äquivalentgewicht der Härtermischung beträgt 300 g

Härter 3

Eine Mischung aus 170 g 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin (IPDA) und 300 g Methylisobutylketon (MIBK) wird solange am Wasserabscheider gekocht, bis sich 36 g Wasser abgetrennt haben. Die verbleibende Mischung wird am Rotationsverdampfer von überschüssigem Methylisobutylketon befreit. Der Rückstand von 334 g des Bis-Methylisobutylketimins von IPDA stellt eine fast farblose Flüssigkeit mit $K_{p_{O,2}} = 160^{\circ}\text{C}$ dar.

Eine Mischung aus 334 g Bis-Methylisobutylketimin von IPDA, 72 g Wasser (das sind 36 g Wasser mehr, als zur vollständigen Hydrolyse des Bisketimins notwendig sind) und 94 g Iso-propanol wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die nach dieser Zeit resultierende Härtermischung aus freiem IPDA, monoblockiertem sowie diblockiertem IPDA und Wasser bewirkt eine der Härtermischung 1 entsprechenden Aktivität gegenüber NCO-Vorpolymerisaten.

Das NH_2 -Äquivalentgewicht der Härtermischung beträgt 250 g.

Härter 4 - 7

Die im folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Härtermischungen enthalten analog zu den Härtern 1 und 3 eine je nach Art des eingesetzten Polyamins und des Blockierungsmittels wechselnde Wassermenge.

Die Härtermischungen werden aus den in der folgenden Aufstellung angegebenen Komponenten, wie bei Härter 1 beschrieben, hergestellt.

Härter	Aminkomponente	Blockierungsmittel	Wasser	Amin-Äquivalentgewicht
4	116 g Hexamethyldiamin; 170 g IPDA	688 g Methyläthylketon; 130 g Methylisobutylketon	36 g	285 g
5	144,5 g IPDA; 13,1 g Bis-3-aminopropylamin	420,8 g Methyläthylketon	21,6 g	300 g
6	238 g 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexyl-methan	350 g Methyläthylketon	12 g	300 g
7	136 g 1,4-Bisaminomethylbenzol	144 g Isobutyraldehyd, 296 g Methyläthylketon	24 g	300 g

C) Herstellung von Polyurethanharnstoffen

Die erfindungsgemäßen Härtermischungen 1 sowie 3 bis 7 sind in ihrer Reaktivität gegenüber NCO-Vorpolymerisaten so beschaffen, daß sie bei der erforderlichen Topfzeit von durchschnittlich 2-5 Minuten zu der gewünschten Abbindezeit von durchschnittlich 4-8 Minuten unter Raumbedingungen führen.

Unter Topfzeit ist hierbei diejenige Zeitspanne zu verstehen, nach welcher die Mischung eine solche Viskosität (ungefähr 150 000 cP) besitzt, daß sie nicht mehr nach üblichen Sprühmethoden bei ungefähr 25°C versprüht werden kann.

Beispiel 1

Spaltleder wird nach dem Umkehrverfahren mittels einer Pistolenspritzmaschine für zwei Komponenten und äußerer Vermischung beschichtet. Die Pistolenspritzmaschine weist als Hauptbestandteile einen heizbaren Vorratsbehälter für das Vorpolymerisat, einen Vorratsbehälter für den Härter, jeweils eine Dosiervorrichtung für Härter und Vorpolymerisat und zum äußeren Mischen und Verstäuben der Komponenten eine Sprühpistole mit einer konzentrischen Düse, einer Zuführung für das Vorpolymerisat, einer Zuführung für den Härter und einer Zuführung für Preßluft auf.

Das Vorpolymerisat A wird in den beheizbaren Vorratsbehälter gegeben und zwecks Erniedrigung seiner Viskosität auf 60°C erwärmt. Die Härtermischung 1 wird zusammen mit 10 Gew.-% Pigment pro Härteräquivalent in den für sie bestimmten Behälter gegeben. Durch die Pigmentzugabe erhöht sich das NH₂-Äquivalent der Härtermischung auf 330 g. Über getrennte Schläuche mit dazwischenliegenden Dosiervorrichtungen werden Vorpolymerisat und Härter im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte in die Pistole gefördert. Der Mengendurchsatz ist variierbar und beträgt beispielsweise 480 g Vorpolymerisat A und 111 g Härter 1 (einschließlich des Pigmentzusatzes) pro Minute. Am Austritt der Pistole werden die beiden Komponenten durch den mit der Preßluft (Betriebsdruck 4,5 kg/cm²) erzeugten Luftwirbel vermischt. Die Pistole wird zur wechselnden Abgabe in einer Breite von 100 cm rund 28 mal pro Minute hin und her bewegt.

Unter der Pistole läßt man eine mit Silikonkautschuk beschichtete Matrize, die den Abdruck von natürlichem Leder trägt, mit einer Geschwindigkeit von 1,6 Meter/Minute durchlaufen. Die auf die Matrize gesprühte Masse verläuft filmartig und beginnt nach etwa 1 Minute, vom Zeitpunkt des Aufsprühens an gerechnet, abzubinden. Auf die reagierende Masse wird das zu beschichtende Spaltleder gelegt und angedrückt. Die gesamte Beschichtung passiert anschließend einen auf 80°C geheizten Trockenkanal. Nach etwa 6 Minuten, vom Zeitpunkt des Aufsprühens an gerechnet, wird die Beschichtung klebfrei von der Matrize abgezogen.

Die Polyurethanharnstoff-Schicht hat eine Stärke von 0,22 - 0,25 mm.

Das beschichtete Spaltleder hat eine natürlichem Leder täuschend ähnliche Narbung, ist nach kurzer Zeit trocken, stapelbar und auf gängigen Schuhmaschinen verarbeitbar. Die Haftung zwischen Beschichtung und Spaltleder ist ausgezeichnet, der Griff angenehm trocken.

Die beschichteten Leder überstehen den Flexometertest

1. trocken mit über 200 000 Knickungen ohne Beschädigung
2. naß mit über 100 000 Knickungen ohne Beschädigung
3. bei -25°C mit weit mehr als 10 000 Knickungen ohne Beschädigung.

Der Heißbügelttest bei 150°C verläuft ohne sichtbare Beschädigung. Das Polyurethanharnstoff-Elastomere hat folgende mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit: 180 kp/cm²
Weiterreißfestigkeit: 30 kp/cm²
Bruchdehnung: 800 %

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Vorpolymerisat A und Härter 2, der kein zusätzliches Wasser enthält, werden entsprechend der in Beispiel 1 erläuterten Weise verarbeitet.

Das System weist die folgenden zwei schwerwiegenden Nachteile auf:

1. Die auf die Matrize gesprühte Mischung aus Härter und Vorpolymerisat bindet nicht rasch genug ab. Zum Zeitpunkt des Auflegens von Spaltleder ist die Masse noch so flüssig, daß sie in das Substrat eindringt. Das wiederum hat zur Folge, daß die faserige Oberfläche des Spaltleders von der Beschichtung nicht vollständig bedeckt wird sondern hindurchragt.
2. Am Maschinenende, nach 6 Minuten vom Zeitpunkt des Aufsprühens an gerechnet, ist die Beschichtung nicht ausreagiert. Das beschichtete Leder klebt an der Matrize und läßt sich nicht ohne Beschädigung abziehen.

Beispiel 3

Vorpolymerisat A und Härter 1 werden bei Raumtemperatur im Verhältnis der Äquivalentgewichte vermischt. Der Ansatz

hat eine Topfzeit von 3 Minuten. Mit Hilfe eines Filmziehgerätes werden auf einer Silikonpapierunterlage 0,5 mm starke Filme hergestellt. Diese Filme sind nach 7 Minuten bereits vollkommen durchgehärtet und klebfrei von der Unterlage abziehbar.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Vorpolymerisat A und Härter 2 werden bei Raumtemperatur im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte vermischt. Der Ansatz hat jetzt zwar eine längere Topfzeit (ca. 11 Minuten). Die 0,5 mm dicken Filme, die analog Beispiel 3 hergestellt wurden, sind aber erst nach 25 Minuten an der Oberfläche gehärtet. Unter der gehärteten Oberfläche bleiben die Filme noch über einen längeren Zeitraum weich. Auch dieses Beispiel zeigt, daß der dem Stand der Technik entsprechende Härter 2 nicht gut geeignet ist.

Beispiele 5 und 6

- a) Vorpolymerisat B wird jeweils mit Härter 4 bzw. Härter 5 im Verhältnis der angegebenen Äquivalentgewichte bei Raumtemperatur gemischt. Beide Mischungen haben die gleiche Topfzeit von 2 Minuten. Die aus den Mischungen analog zu Beispiel 3 hergestellten, 0,5 mm dicken Filme sind bereits nach 4 Minuten ausgehärtet und lassen sich klebfrei von der Unterlage abziehen. Überraschend ist, daß eine Schaumbildung aufgrund einer CO_2 -Abspaltung, her-rührend von einer möglichen NCO-Wasser-Reaktion, weder wäh-rend des Vermischens noch bei den abgebundenen Filmen festgestellt werden kann.

- b) Vorpolymerisat B wird nacheinander mit den Härtern 4 bzw. 5 in der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise auf der Beschichtungsmaschine umgesetzt. Die am Maschinenende aus dem Trockenkanal kommenden beschichteten Spaltleder sind sehr trocken und ausreagiert. Die Polyurethanharnstoffschicht enthält das genaue Abbild der Matrizenstruktur. Schaumbläschen sind in der Oberfläche nicht festzustellen.
- Aushärtung und Trocknung der aufgesprühten Reaktivkomponenten finden außerordentlich rasch statt, ohne daß andererseits Verlauf und Haftung der Polyurethanharnstoffschicht negativ beeinflußt werden. Die Zufuhr von äußerer Wärme zum Zwecke einer beschleunigten Reaktion zwischen den Komponenten ist deshalb nicht mehr notwendig. Aufgrund dieser Eigenschaft des erfindungsgemäßen Härters sind wesentliche maschinelle Vereinfachungen und damit Einsparungen möglich.

Beispiel 7

Vorpolymerisat C wird auf 60°C erwärmt und anschließend mit dem Härter 7 im Verhältnis der Äquivalentgewichte gemischt. Der Ansatz hat eine Topfzeit von 6 Minuten. Die während dieser Zeit, entsprechend der in Beispiel 3 beschriebenen Methode, hergestellten 0,5 mm dicken Filme sind nach 9 Minuten klebfrei und trocken im Griff. Da der hier beschriebene Polyurethanharnstoff-Film auf einem Polycarbonat basiert, verfügt er über eine ausgezeichnete Hydrolyseechtheit.

Beispiel 8

600 g Härter 6 sowie 42,5 g 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin, 40 g Wasser und 92,5 g Methyläthylketon werden bis zum Sieden erhitzt, danach läßt man die Mischung erkalten.

Unter Rühren werden zu der auf 40-45°C abgekühlten Amin-Mischung 725,0 g Vorpolymerisat C gegeben. Diese erfindungsgemäße Härtermischung hat ein NH_2 -Äquivalent von 750,0 g. Sie stellt eine klare Lösung mit einer Viskosität von 90 cP dar.

Die Härtermischung wird in Kombination mit Vorpolymerisat D auf der in Beispiel 1 beschriebenen Beschichtungsmaschine verarbeitet. Hierbei wird das Vorpolymerisat D zwecks Erniedrigung seiner Viskosität im Vorratsbehälter auf 80°C erwärmt. Der zur Spritzpistole führende Vorpolymerisatschlauch ist auf 100°C aufgeheizt. Auf 480 g Vorpolymerisat D werden pro Minute 273 g Härter und 27 g Pigment dosiert.

Am Maschinenende, 6 Minuten nach dem Aufsprühen der Reaktivkomponenten, läßt sich die Beschichtung klebfrei von der Matrice abziehen. Das beschichtete Spaltleder hat einen sehr trockenen Griff. Die Beschichtung ist außerordentlich hydrolyseecht.